

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-060444

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl. D01F 9/127
C30B 29/62
D01F 9/133

(21)Application number : 06-216671

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 17.08.1994

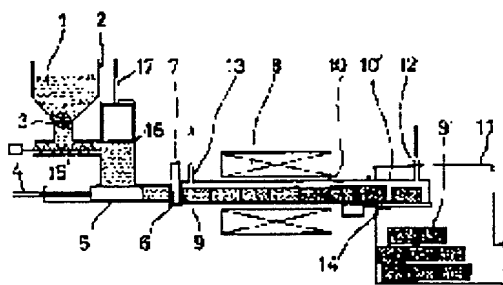
(72)Inventor : SUDO AKITAKA
MORITA TOSHIO
NISHIMURA KUNIO

(54) METHOD FOR HEAT-TREATING FINE CARBON FIBER AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject device for compression molding fine carbon fibers by a vapor-phase method and continuously heat-treating the compression molded fine carbon fibers in a nonoxidizing atmosphere in excellent thermal efficiency.

CONSTITUTION: Fine carbon fibers 1 containing a tar component and having $0.1-0.5\ \mu\text{m}$ fiber diameter and $10-100\ \mu\text{m}$ length obtained by thermally decomposing an organic compound such as benzene are fed to a hopper 2, supplied to a cylinder 16 by a pushing machine 15, pressed by a piston 17, and compression molded by a cylinder 5 and a piston 4 into a fixed shape. A damper 7 is opened and molded articles 9 are sent to a furnace core pipe 10 in a nonoxidizing atmosphere with a counter flow of an argon gas. The processes are successively carried out, the molded articles 9 are sent in turn to the furnace core pipe 10 and continuously heat-treated by a heater 8 enclosing the furnace core pipe 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-60444

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 1 F 9/127

C 3 0 B 29/62

D 0 1 F 9/133

C 9261-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平6-216671

(22) 出願日

平成6年(1994)8月17日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 須藤 彰孝

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和電
工株式会社生産技術センター内

(72) 発明者 森田 利夫

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和電
工株式会社生産技術センター内

(72) 発明者 西村 邦夫

神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和電
工株式会社生産技術センター内

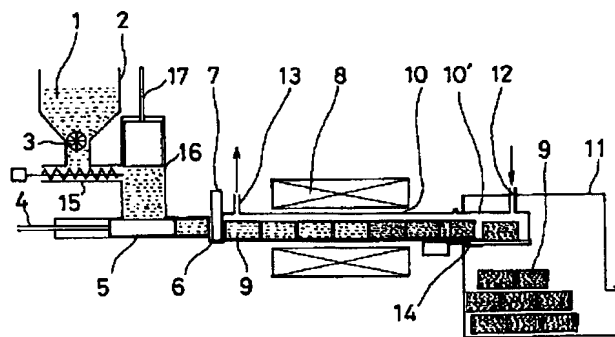
(74) 代理人 弁理士 菊地 精一

(54) 【発明の名称】 微細炭素繊維の熱処理方法及び装置

(57) 【要約】

【目的】 嵩密度が非常に小さい微細な炭素繊維を熱処理するに際し、取扱い易く、かつ熱効率及び装置効率を高めること。

【構成】 タール分を含む微細な炭素繊維を圧縮成形し、嵩密度を高め、その成形体を加熱することからなる熱処理方法。その装置としては成形装置と加熱装置を接続して成形と熱処理の連続化を可能とした。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機化合物の熱分解により得られたタール分を含む微細な炭素繊維を圧縮成形し、非酸化性雰囲気下で加熱することを特徴とする微細炭素繊維の熱処理方法。

【請求項 2】 成形装置と加熱装置を連結し、成形後成形体を次々に加熱装置に移し、連続的に加熱することを特徴とする請求項 1 記載の微細炭素繊維の熱処理方法。

【請求項 3】 ホッパーの下部に設けられているピストンシリンダー型の成形装置と該装置に前記シリンダーの底部に取付けた開閉自在のダンパーを介して接続されている炉芯管と該炉芯管を囲繞している加熱装置とよりなる微細炭素繊維の熱処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機化合物の熱分解による気相成長法によって得られる微細な炭素繊維の熱処理方法及び装置に関する。気相法炭素繊維は中空孔を有する炭素の微細な繊維であって、各種有機高分子材料や無機高分子材料、各種セラミック、金属等のマトリックスに配合して導電材料、抵抗材料、帯電防止材料、静電気除去材料、電磁波シールド材料等の電気伝導性、摺動性、熱伝導性、強度その他の機能を向上または付与させる材料として利用される。

【0002】

【従来の技術】

1) 気相法炭素繊維の製造方法

気相成長炭素繊維製造方法は、反応炉内で有機化合物を熱分解してウイスカー状の微細な炭素繊維を 1 工程で得ることの出来る優れた方法である。しかし工業的な生産性に問題があり種々改善がなされてきた。例えば初めはセラミック基板に遷移金属の超微粒子を付着させてから有機化合物を供給し分解させ長時間成長させて比較的太く長い気相法炭素繊維を製造する方法であった（特開昭 52-103528）。この方法は良好な物性の炭素繊維が得られるが、繊維径が大きくなることや反応速度が遅いことが、工業生産に向かないなど不十分な点が多かった。これを改善するために、鉄を始めとする遷移金属またはその化合物を触媒とし、この触媒とキャリアガス及び例えばベンゼン、トルエン、天然ガス等の有機化合物を液または気体状で反応炉に導入して有機化合物を 800℃～1300℃程度で熱分解し、微細な炭素繊維を短時間で生産する方法が開発され生産性が改善された。

【0003】 この微細な気相法炭素繊維の製造方法としては

①フェロセン等の遷移金属化合物を気化させ反応炉に導入し、遷移金属の微粒子を生成させシードとして用い製造する方法（特開昭 60-54998）。

②鉄等の遷移金属を直接熱分解炉中で気化させてシードを作り製造する方法（特開昭 61-291497）。

③フェロセン等の遷移金属化合物を液体有機化合物に分散あるいは溶解させて反応炉中にスプレーしてシードとして製造する方法（特開昭 58-180615）。等によって製造されるようになった。本発明の熱処理に用いられる炭素繊維もこの微細な炭素繊維である。

【0004】 2) 微細炭素繊維の構造物性

この炭素繊維は直径が 0.01～5 μm、長さが 1～1000 μm 程度の繊維状粉末で、各繊維は黒鉛の結晶構造の網面が繊維軸に沿って発達し、繊維軸に沿った中心部に微細な中空の孔があるのが特徴である。そして製造されたままの繊維（粗製繊維）には繊維以外に未利用触媒の残渣（未反応有機物も含む）、非繊維炭化物やタール分などが含まれている。通常これらの気相法炭素繊維を製品にするにはこれらの非繊維状物を除去する必要がある。

3) 粗製繊維の処理方法

まず未反応の有機物を除去するには粗製繊維を非酸化性雰囲気下で加熱処理し、タール分を炭化すると同時に一部は揮発除去する。またこれらの熱処理した繊維は粗製繊維に含まれていた非繊維状炭化物やタール分の炭化によって生じた非繊維性の炭素分を含み、これらが繊維の集合物中に挟雑して凝集体をなしている。そこでこの凝集体を解砕し、気流分級等によって繊維状物と粒状炭素や金属等を分級する。微細な炭素繊維集合物（粉末）は嵩密度が 0.005 g/cm³ 以下と非常に低く、移送等に不便であり、また、粉体のまま加熱炉を通すと炉内の壁面に付着してすぐ炉内につまり、粉体を送ることが困難になる。そこで、従来はこれらの微細な繊維の熱処理は、黒鉛ルツボのような容器に入れて熱処理する方法が多く採用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

1) 微細な炭素繊維の粉体は生成した直後の嵩密度が 0.005 g/cm³ 以下と小さいため粉体のまま熱処理するには加熱炉の処理設備容量が大きくなり設備コストが高くなる。

2) 圧縮しない状態での粉体は見かけ上の熱伝導率は 0.1 W/m/K 以下と極めて小さく、加熱するには不利である。

3) このような粉体の熱処理は通常外部加熱の炉を使うようになるため設備容量が大きくなると伝熱の関係で熱効率が悪くなり、結果的に処理コストが高くなる。

4) 粉のまま加熱処理するには粉の移送機構が必要となり設備的に複雑となるばかりではなく、粉体の付着や詰まりのトラブルが多くなり、取扱いが非常にやかかいである。通常この処理には容器に微細な炭素繊維を充填し、容器のまま加熱処理する方法が取られている。しかしこの方法でも、微細な炭素繊維のように嵩密度が小さい粉体では容器内に入る繊維の量は著しく少なく、熱はほとんど容器を加熱することに費やされ、その結果処理

コストが高くなる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこの気相法炭素繊維の粉体をうまく成形できれば黒鉛ルツボに入れて加熱するのと同等の効果があり、容易に熱処理できるようになるものと考え、種々検討した。その結果、微細な炭素繊維の生成したままのものは炭化してないタール分をはじめ、未反応の有機物が付着していること及び各繊維が絡み合っているため、圧力を加えるとそのまま成形、熱処理が可能であることを見出し本発明に到達した。即ち、本発明は有機化合物の熱分解により得られたタール分をはじめ、未反応の有機物等を含む微細な炭素繊維を圧縮成形し、非酸化性雰囲気下で加熱することからなる微細炭素繊維の熱処理方法である。またこのための装置としては炭素繊維生成炉にホッパーを介して、圧縮成形装置及び加熱装置を連結し、生成した繊維を連続的に成形、熱処理できるようにする装置が好ましい。このために本発明は成形装置としてホッパー下部にピストンシリンダー型の成形装置を設け、シリンダーの底部を開閉ダンパーとし、このダンパーに加熱装置を備えた炉芯管を接続して、成形終了後は成形体を炉芯管内に押し、加熱処理する構成としたものである。

【0007】以下本発明を詳しく説明する。

1) 成形法

本発明で用いられる微細な炭素繊維は従来同様ベンゼン、トルエン、天然ガス等の有機化合物を原料とし、フェロセン等を触媒にし、水素ガス等をキャリアーガスにして製造されるものである。これらの原料は、液相で導入することも気相で投入することもできる。また、触媒と有機化合物は混入して導入してもよいし、別々に入れることも可能であるが、混合した方が簡便である。この場合フェロセン等の触媒はベンゼン等に溶解し、熱分解炉内に噴霧する方法が用いられるが、望ましくは噴霧の方向を炉の長さ方向に平行でなく、炉壁に向けて傾斜させて放射状に噴霧する方法である。この方法によれば炭素繊維は炉壁で効率よく生成し、しかも分枝の多い繊維（特願平5-326042）となるので、繊維の絡みがよく成形体を得るのに好都合である。

【0008】いずれの方法においても微細炭素繊維は直径が $0.01\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 、長さが $1\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ 程度である。これらの繊維は通常 $800\sim 1300^\circ\text{C}$ 程度の温度で製造されるが、炭化してないタール分が $2\sim 30$ 重量%程度含まれている。タール分は最終製品としては除去しなければならず、通常は熱処理によって炭化し、その後気流分級等によって除去している。微細な炭素繊維は上記のタール分及び繊維の絡みによってそのまま圧縮成形しただけでも移送、熱処理等の取扱いにおいて崩壊することなく必要な強度を維持することができる。しかし、さらに高い強度を望む場合は加熱処理後の物性に影響を与えない物質、例えば澱粉、CMC、ナフ

タレン、アントラセン、クリセン、タール等の一次結合材を直接またはベンゼン等に溶解して少量添加することでもできる。成形法としては繊維粉体に圧力をかける方法であればいずれの方法でも可能であるが、具体的にはプレス成形法、ディスクペレッターのよう押出し成形法が比較的容易である。

【0009】成形体の形状は微細炭素繊維が粉体であるため金型及び圧縮方法を選ぶことによって、あらゆる形状に圧縮成形できる。例えば、円柱状、直方体、円板状等は容易である。しかし工業的にはできるだけ単純な形状がよく、例えば加熱管が角柱型の場合には直方体が、管状型の場合には円柱状が好ましい。微細炭素繊維の成形時に加える圧力は目的とする成形体の強度、目標嵩密度によって最適な圧力を限定すれば良い。具体的には $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上好ましくは $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上あれば良い。圧力は高くても良いが繊維の崩壊を起こさない程度が好ましく、また圧力が高くなると金型を始め加圧システム自体の設備費が高くなるので $0.1\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは $0.5\sim 10\text{kg}/\text{cm}^2$ 程度が良い。このようにして得られた成形体は嵩密度が通常 $0.02\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 程度となり、粉体の嵩密度 $0.001\text{g}/\text{cm}^3\sim 0.005\text{g}/\text{cm}^3$ に比べ $1\sim 2$ 桁大きい。また強度は加重法で測定した崩壊限界加重は $1000\text{g}/\text{cm}^2$ 以上あり、取扱い上十分な強度である。熱伝導率も $0.5\text{W}/\text{m}/\text{K}$ 程度となり、成形前の5倍以上となる。

【0010】2) 成形体の加熱処理方法

加熱処理方法は物体の加熱に通常用いられる方法でよく、例えば電熱や高温ガスを用いた外熱式加熱方法、高温ガスによる直接加熱方法など目標温度が達成できれば何れの方法でもよい。熱処理温度は最終的な用途の物性の目標とする温度によって選定すればよく 1300°C 以上 3200°C 以下がよく採用される。但し、 2000°C 以上の黒鉛化処理の場合には急激に行なうと揮発分の著しい発生とか炭化の進行によってトラブルを発生する可能性があるので、好ましくは予め 1400°C 程度で熱処理をしたのち高温処理するとか又は黒鉛化温度までの昇温勾配を充分に取る必要がある。熱処理炉の材質は処理温度によって選択されるが 2000°C 以上の高温になると黒鉛等の炭素材料が最適である。

【0011】加熱の雰囲気は熱処理温度が 500°C 以上、特に 1000°C 以上の温度になると炭素繊維と雰囲気ガスとの反応を防止するため、加熱部の雰囲気ガスを窒素、ヘリウム、アルゴン、キセノン、クリプトン、その他の非酸化性ガス雰囲気に調整する。従って、加熱部分は非酸化性ガスを導入し又これを排出できる機構を備える必要がある。更に熱処理する際には揮発性のタール分が一部蒸発するのでこれを排出する。排出された非酸化性ガスは揮発分を凝縮、吸着、吸収等の方法で除けリサイクルすることも可能である。熱処理した成形体は

各種の用途に供するため、通常は解砕あるいは粉碎し、気流分級等によって分級し、非繊維状物を除去し製品とする。

【0012】 3) 熱処理装置

成形体の熱処理装置としては成形体を耐熱性容器に収納し、容器を炉内に入れて加熱することも勿論可能であるが、望ましい装置としては図に示すように成形し、加熱を連続して行なう装置である。但しこの装置では炉芯管の材質等から温度は1800℃程度が限度である。これより高い温度、例えば黒鉛化温度にするには成形体を容器に収納して黒鉛化炉で加熱するなどの方法がよい。

【0013】 以下図面に基づいて具体的に説明する。図1は本発明装置の断面図である。図2は図1のシリンダーと炉芯管の接続点のダンパーを示す正面拡大図である。熱分解炉で製造された微細炭素繊維1は一旦ホッパー2に集積される。この炭素繊維は粉末状繊維が軟らかく凝集したもののなのでホッパーから成形装置に送入するにはブリッジングを防ぐためフィダー3を設けるのがよい。また圧縮成形すると体積が大幅に縮小するので最終の成形体に成形する前に予備成形するのが好ましい。そのためにフィダーから送られた繊維を例えばスクリュ型押出機15で予備成形のためのシリンダー16内に送り込む。これを最終の成形のためのシリンダー5内にピストン17により圧縮装入する。このときはピストン4は後退している。予備成形のピストン17の先端はシリンダー5の形状に合せ、例えばシリンダー5が断面円形の場合はピストン17の先端面はシリンダー5に合せた半円形となる。そしてシリンダー5による成形の際はピストン17の先端はシリンダー5に合せた位置にある。

【0014】 図示の装置は最終の成形機の上に予備成形機が取付けてあるが、予備成形機は最終の成形機の横に、即ち水平方向に取付けることも可能である。また予備成形機を用いずに直接シリンダー5で成形することも可能である。それにはホッパーから繊維を一度にシリンダー5に供給することは容積の関係で難しいのでシリンダー5に供給された繊維を予備成形し、更に繊維の供給、予備成形を繰り返し所定の繊維量とし、最後に全体の成形を行なう方法などをとればよい。シリンダーの底部には開閉するダンパー7が設けられ、これはシリンダー径と同じ穴を有するフランジ6内を気密に摺動するようになっている。これによって炉芯管10内からガスが遮断される。繊維の成形はダンパーを閉の状態で行ない、成形終了後開にして成形体9を次の炉芯管10内にピストン4により押出す。

【0015】 炉芯管10は成形後の成形体の膨脹も考慮し、シリンダーの径(成形体の径)よりも大きくする。即ち、この炭素繊維は圧縮後の復元率が高いからである。炉芯管内の成形体は後から順次押し出される成形体によって移動させることが最も簡単である。炉芯管は加熱処置8に囲繞されている。加熱装置は図示のものは1

個であるが、これを直列に二つ設け前段を比較的低温部、後段を高温部としてもよい。加熱源は電熱によるのが最も容易である。

【0016】 炉芯管の先端には成形体の取出し管10'が接続されている。これは断面が四角形状で下端面にスライドする開閉ダンパー14が取付けられている。この取出し管は炉芯管が四角の場合は炉芯管を延長させたものでもよい。熱処理を終了した成形体は取出し管のダンパーを開くことにより落下し受け器11に収納される。炉芯管内はアルゴンガス等の非酸化性雰囲気とし、そのためにガス送入口12、排出口13を設ける。取出し管10'の先端は目くら止めされており、またダンパー14は熱処理後の成形体を受け器11に押し出すとき以外は閉塞し、送入されたガスが受け器11の方に流れないようにする。炉芯管内のガス送入口と排出口を図のようにしてガスの流れを成形体の移動と逆の方向にするのは、前記したように炉芯管内はタール等の蒸発ガスが存在し、これが熱処理後の成形体に付着するのを防止するためである。本発明の装置により自動的に連続して成形、加熱が可能である。ピストンとダンパーを自動的に制御し、ダンパー閉、フィダーによる粉体の所定量供給、圧縮、ダンパー開、押出し、ピストンの後退を1サイクルとして順序繰り返される。

【0017】

【実施例】

【実施例1】 微細炭素繊維はベンゼンを原料とし、フェロセンを触媒、水素ガスをキャリアーガスにして公知の方法に従い製造した。繊維の大部分は直径0.1 μ m~0.5 μ m、長さが10 μ m~100 μ m範囲に入っていた。図1の装置を用いこの繊維10kgをホッパーに仕込み、押出機15によりシリンダー内16に所定量繊維を供給し、次にこれをピストン17でシリンダー5内に押し込み、最後にシリンダー5とピストン4により成形圧力を6.5kg/cm²にして成形した。成形体は直径140mm、長さ200mmの円柱状であった。成形後ダンパーを開として成形体を押出し、炉芯管内に送り出す。この間に要した時間は約10分である。ダンパーを閉じ前と同様に成形し、押出す工程を繰り返した。加熱炉に囲まれた炉芯管の長さ即ち、目的の温度になっている部分の長さは60cm、従って成形体がこの帯域で加熱される時間は約30分間である。加熱帯の最高温度は1400℃とした。炉芯管内はアルゴンガスを向流で流した。熱処理された成形体は嵩密度が0.15g/cm³、円柱の上下より圧縮したときの崩壊限界加重は1.46kg/cm²であった。

【0018】

【発明の効果】 微細な炭素繊維粉体は嵩密度が0.001~0.005g/cm³であり、非常に取扱いにくく、また熱処理する場合にも熱伝導率が低いので効率が悪いが、本発明によればこの繊維は簡単に成形体とする

ことができ、これによって上記の問題は解決された。炭素繊維は成形することにより、高密度を 1～2 桁程度上げることができ、また同時に熱伝導率も大幅に向上するので装置上及び熱効率上顕著な効果をもたらす。また本発明の熱処理装置は成形、熱処理を連続して行なうことができるので生産性においても有利である。特に炭素繊維の製造から成形、熱処理まで一連の工程で行なえば途中における炭素繊維の大きなストック装置や移送装置も不要となり、その効果は多大である。

【図面の簡単な説明】

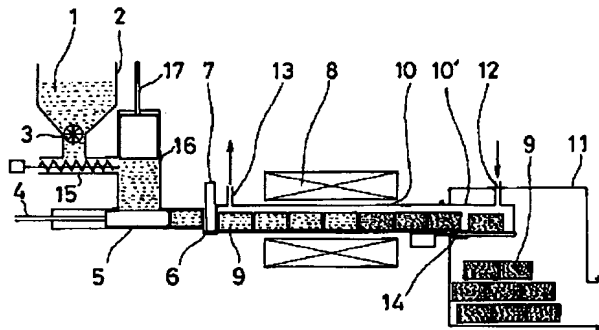
【図 1】微細炭素繊維を熱処理する本発明装置の 1 例を示す断面図。

【図 2】図 1 のダンパーの部分拡大図。

【符号の説明】

- | | |
|----------|--------------|
| 1 微細炭素繊維 | 3 フィダー |
| 2 ホッパー | 4 ピストン |
| | 5 シリンダー |
| | 6 フランジ |
| | 7 ダンパー |
| | 8 加熱装置 |
| | 9 微細炭素繊維の成形体 |
| | 10 炉芯管 |
| | 10' 取出し管 |
| | 11 受け器 |
| | 12 ガス送入口 |
| | 13 ガス排出口 |
| | 14 ダンパー |
| | 15 スクリュー押出機 |
| | 16 シリンダー |
| | 17 ピストン |

【図 1】



【図 2】

